

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛЁНОК TiN, TiAlN, TiAlYN

С.В. Константинов¹⁾, Ф.Ф. Комаров¹⁾, В.Е. Стрельницкий²⁾,
А.К. Даулетбекова³⁾, А. Альжанова³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, Минск, 220030, Беларусь, tutmail3000@tut.by

²⁾Национальный научный центр Харьковский физико-технический институт, Харьков

³⁾Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана, 010008, Казахстан

Исследована радиационная стойкость наноструктурированных покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN при облучении ионами He⁺ с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов от 5×10^{16} ион/см² до 3×10^{17} ион/см². Изучено изменение фазового состава, структуры, параметров кристаллической решётки и механических свойств покрытий под воздействием облучения ионами гелия. Обнаружено отсутствие блистеринга, выявлен факт нелинейного влияния флюенса облучения на прочностные свойства тонких покрытий. Установлено, что наноструктурированные покрытия TiN, TiAlN, TiAlYN являются радиационно-стойкими и не подвержены деградации под воздействием высокофлюенсного ионного облучения.

Введение

Стремительное повышение энергопотребления в мире вызывает необходимость повышения мощностей выработки электроэнергии на атомных электростанциях (АЭС). Это, в свою очередь, ставит задачу обеспечения безопасной и эффективной работы АЭС. Актуальной задачей современного материаловедения в данной области является разработка и создание радиационно-стойких материалов [1, 2]. В частности, перспективной задачей является разработка покрытий на оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) и сборок (ТВСов) ядерных реакторов. Сейчас для изготовления оболочек ТВЭЛов используют дорогостоящие сплавы циркония и ниобия (около 5 %) – циркалои [3]. Замена их на нержавеющие аустенитные стали типа 12Х18Н10Т с радиационно-стойким покрытием позволит значительно сократить расходы на производство ядерного топлива.

Материалы и методы исследования

Исследования проводились на образцах покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN, нанесённых методом сепарируемого вакуумно-дугового распыления на подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Толщина покрытий составила величину 5-7 мкм. Для изучения радиационной стойкости проводилось облучение покрытий на ускорителе лёгких ионов AN 2500 фирмы «High Voltage Engineering Europe B.V.» ионами гелия с энергией 500 кэВ, флюенсами от 5×10^{16} ион/см² до 3×10^{17} ион/см². Далее проводился отжиг облучённых покрытий в атмосфере аргона при температуре 500 °С, время 15 минут с целью смоделировать длительную эксплуатацию в ядерном реакторе.

С целью исследования элементного состава был применён метод обратного резерфордского рассеяния ионов гелия (ROP), энергия ионов 1.3 МэВ, разрешение детектора 15 кэВ. Для анализа структуры покрытий до и после облучения был применён метод рентгеноструктурного фазового анализа с использованием прибора ДРОН-3. Исследования механических свойств покрытий и влияния на них облучения проводились методом измерения микротвёрдости на приборе DuraScan 20.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ROP ионов гелия от исследуемых покрытий. В таблице 1 указаны концентрации элементов в покрытиях.

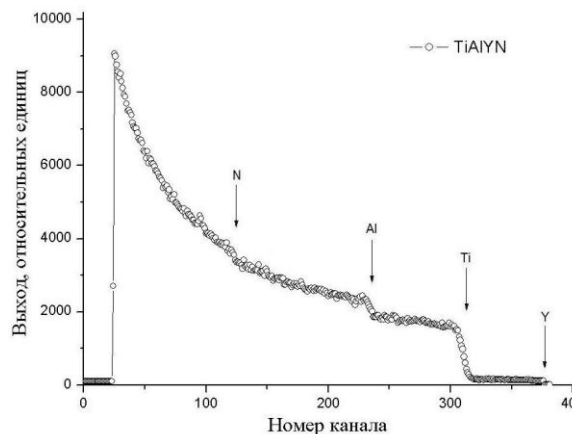


Рис. 1. Спектр ROP ионов гелия от покрытия TiAlYN.

Таблица 1. Концентрации элементов в покрытиях (ат. %).

Покрытие	Элемент, ат. %/			
	Ti, %	Al, %	Y, %	N, %
TiN	58			42
TiAlN	29	26		45
TiAlYN	31	24	0,3	44,7

Как видно из рентгеновских дифрактограмм [4], после облучения ионами гелия не происходит заметных изменений в кристаллической структуре покрытий, кроме эффекта измельчения зерна: 30-35 нм для TiN, 10.5-11.5 нм для TiAlN, 6.5-8.5 нм для TiAlYN. Во всех случаях покрытия сохраняют ГЦК решётку, параметр её изменяется на уровне ошибки измерения, аморфная фаза отсутствует.

На рис. 2 представлены фотографии микро-структуры покрытий после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ, полученные с помощью оптического микроскопа.

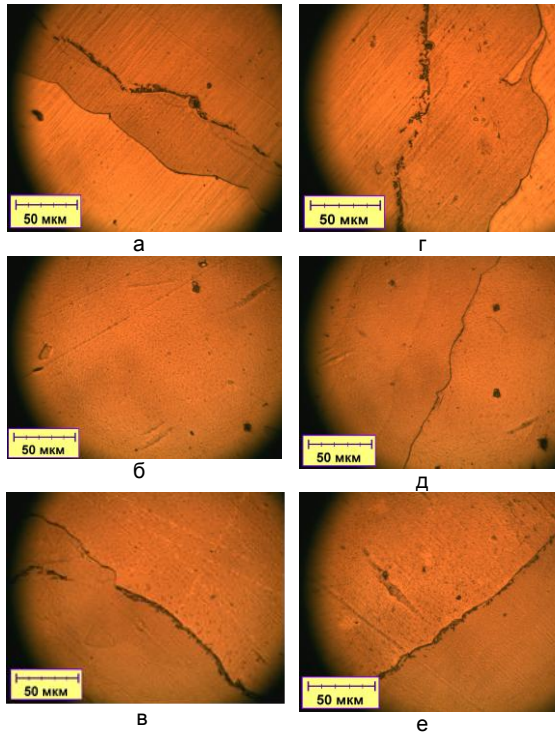


Рис. 2. Фотографии микроструктуры покрытий TiN (а, г), TiAlN (б, д), TiAlYN (в, е) после облучения ионами гелия с флюенсами 2×10^{17} ион/см² (а, б, в), 3×10^{17} ион/см² (г, д, е).

На фотографиях видны трещины скола части покрытия после облучения. Пороговой дозой частичного разрушения для покрытий TiN и TiAlYN является 2×10^{17} ион/см², для покрытия TiAlN – 3×10^{17} ион/см². Однако установлено, что в области частичного разрушения покрытия твердость равна примерно половине твердости исходного покрытия (13-17 ГПа) и значительно превосходит твердость мягкой подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Следовательно, покрытие разрушается не до подложки, а до глубины залегания максимума радиационно-индуцированных дефектов. Для нитрида титана эта глубина при данных условиях облучения составила величину 1-1,2 мкм [5]. Наиболее интенсивное отшелушивание происходит на покрытии TiN. Однако образования блистеров не наблюдалось ни на одном из покрытий ни при какой дозе облучения. В случае массивных материалов происходит накопление инертного газа в пузырьки с последующим их ростом (блистеринг) и растрескиванием или отшелушиванием областей материала (флекинг) [6].

На рис. 3 приведена зависимость величины микротвердости от флюенса облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ для изучаемых покрытий.

Как видно из графиков, влияние облучения нелинейно сказывается на микротвердости покрытий. Но тенденция такова, что облучение вызывает упрочнение материала до некоторого критического флюенса. Далее, при увеличении флюенса, микротвердость снижается.

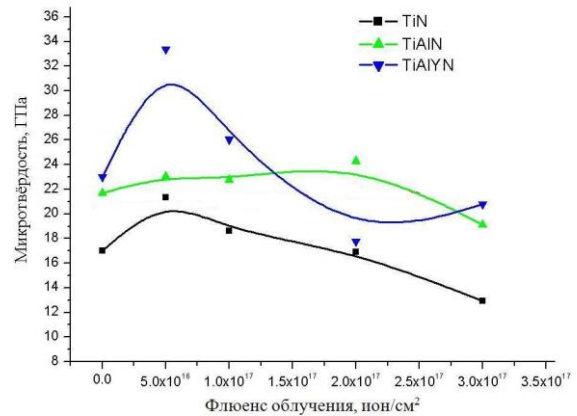


Рис. 3. График зависимости микротвердости покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN от флюенса облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ.

Как следует из рисунка 3, при всех исследованных флюенсах облучения покрытие TiAlN сохраняет большую твердость по сравнению с покрытием TiN. Твердость покрытия TiAlYN повышается примерно на 25 % в области флюенсов облучения от 5×10^{16} ион/см² до 1.5×10^{17} ион/см². Далее происходит спад твердости на 10-15 % и затем рост её до флюенса 3×10^{16} ион/см². Критическим флюенсом, при котором наблюдается максимум твердости для TiN, является 5×10^{16} ион/см², для TiAlN – 2×10^{17} ион/см², для TiAlYN – 5×10^{16} ион/см². К наибольшему упрочнению под воздействием облучения способно покрытие TiAlYN, на котором наблюдается повышение твердости на 20-25 % по сравнению с исходной. К меньшему упрочнению способно покрытие TiN, с увеличением твердости на 15-17 %. Наименее восприимчиво к радиационному облучению покрытие TiAlN, на котором наблюдается увеличение твердости не более чем на 9 % и спад твердости на 10-15 % по сравнению с первоначальной при наибольшем флюенсе облучения. Наибольшее разупрочнение под воздействием облучения наблюдалось на покрытии TiN – падение величины твердости на 20-23 %. Все эти факты свидетельствуют о наибольшей стойкости покрытия TiAlN к действию облучения, о сопоставимой стойкости покрытия TiAlYN к облучению и способности его к существенному упрочнению при облучении.

Причина такого нелинейного и весьма необычного поведения твердости покрытия TiAlYN под воздействием облучения ионами гелия кроется в изменениях в кристаллической структуре материала. После облучения отсутствуют выделения новых фаз, не происходит существенного изменения параметра решетки, как было установлено методом рентгеноструктурного фазового анализа, но изменения твердости происходят. Определенный вклад в увеличение твердости при умеренных флюенсах облучения ионами He⁺ вносит обнаруженное нами измельчение зерен в покрытиях. Можно также предположить, что атомы гелия накапливаются в порах решетки, которые создаются деформированием при внедрении атомов иттрия, и, таким образом, происходит уп-

лотнение кристаллической структуры материала с эффектом повышения твёрдости. Далее при повышении флюенса облучения уже не находится вакантных пор для внедрения атомов гелия, в результате чего происходит накопление пузырей газа наноразмерного масштаба в межкристаллитных областях, что проявляется в уменьшении твёрдости. О возможности протекания подобных процессов при облучении сообщалось в литературе [7], где был установлен, методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, факт накопления инертного газа в пузырьках размером до 5 нм.

Механизм влияния радиационного облучения на тонкоплёночные покрытия существенно отличается от механизма влияния облучения на массивные материалы. При облучении в них, неизбежно, также происходит накопление точечных дефектов кристаллического строения (вакансий, дивакансий, пар Френкеля, смещённых из узлов атомов, включений инородных атомов и др.), многовакансионных комплексов, атомов инертных газов как продуктов трансмутационных реакций и как бомбардирующих ионов [6]. Но это накопление в начальной стадии происходит на атомном и нано- уровнях. А дальнейшей коалесценции этих дефектов и включений в макро- блистеры препятствуют сжимающие напряжения плёнки покрытия. Происходит лишь нано- и субмикробоалесценция дефектов, которые не наблюдаются при использованном методе исследования структуры покрытия, в то время как при меньших флюенсах облучения блистеры наблюдались даже в оптическом микроскопе при облучении массивных образцов сталей марок Ст3, 12Х18Н9Т и сплава Д16 [8].

Заключение

На основании проведённых исследований установлено, что облучение наноструктурированных покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN ионами He^+ с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов $5 \times 10^{16} - 3 \times 10^{17}$ ион/см² не приводит к существенным структур-

ным изменениям и не вызывает катастрофического разрушения (блистеринг, радиационное набухание). Радиационное облучение вызывает нелинейные изменения величины твёрдости покрытий. Так, до флюенсов $5 \times 10^{16} - 2 \times 10^{17}$ ион/см² наблюдается упрочнение на 15-20 %, при дальнейшем увеличении флюенса наблюдается спад твёрдости на 5-10 %. Установлено отсутствие блистеринга покрытий при всех исследованных флюенсах облучения. Данный факт может быть обусловлен эффективными механизмами рекомбинации точечных радиационно-индуцированных дефектов в наноструктурных покрытиях, в первую очередь на границах кристаллитов. Данные покрытия TiN, TiAlN, TiAlYN являются перспективными в качестве радиационно-стойких на оболочках ТВЭЛов ядерных реакторов, особенно это относится к системе TiAlN.

Список литературы

1. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Пирайнен В.Ю. Специальные материалы в машиностроении. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2004. 640 с.
2. Yang Y., Dickerson C.A., Allen T.R. // Journal of Nuclear Materials. 2009. V. 392. P. 200-205.
3. Андриевский Р.А. // Нанообзоры. 2011. Т. 6. № 5-6. С. 34-42.
4. Комаров Ф.Ф., Константинов С.В., Стрельницкий В.Е. // Доклады НАН Беларуси. 2014. Т. 58. № 6. С. 22-27.
5. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твёрдых телах. М.: Энергоатомиздат, 1985. 214 с.
6. Komarov F.F. Ion Beam Modification of Metals. New York: Gordon and Breach, 1992. 249 p.
7. Hong M., Ren F., Zhang H., Xiao X., Yang B., Tian C., Fu D., Wang Y., Jiang C. // Applied Physics Letters. 2012. V. 101. P. 153117.
7. Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф., Пилько Вл.В., Пилько В.В. // Инженерно-физический журнал. 2013. Том 86. № 6. С. 1393-1396.

EFFECT OF ION IRRADIATION ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF TiN, TiAlN, TiAlYN FILMS

S.V. Konstantinov¹⁾, F.F. Komarov¹⁾, V.E. Strel'nitskij²⁾,
A.K. Dauletbekova³⁾, A. Alzhanova³⁾

¹⁾Belarusian State University,

4 Nezavisimosti ave., Minsk, 220030, Belarus, mymail3000@tut.by

²⁾National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, Ukraine, Kharkov

³⁾L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, 010008, Republic of Kazakhstan

The radiation tolerance of the nanostructured coatings TiN, TiAlN, TiAlYN, irradiated with He^+ ions with energy of 500 keV and fluences from 5×10^{16} ions/cm² up to 3×10^{17} ions/cm² was studied. Changes of the phase composition, structure, lattice parameters and mechanical properties of the coatings under irradiation of helium ions were investigated. There was not detected any blistering and a nonlinear dependence of the thin film coatings hardness from the ion irradiation fluence was revealed. It is found, that the nanostructured coatings TiN, TiAlN, TiAlYN are radiation resistant and not susceptible to degradation under high fluence ion irradiation.